

(54) PREPARATION OF POLYESTER

(11) 58-2323 (A) (43) 7.1.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-101049 (22) 29.6.1981
 (71) DAIAFOIL K.K. (72) TAKASHI KAGIYAMA(1)
 (51) Int. Cl. C08G63 22

PURPOSE: To prepare a polyester having low cloudiness and excellent whiteness and transparency in spite of the use of an antimony compound as the polycondensation catalyst, by adding iodine or iodine compound to the reaction system at an arbitrary stage before the completion of the polycondensation reaction.

CONSTITUTION: Bis- β -hydroxyethyl terephthalate monomer or its oligomer is prepared by the esterification reaction of a dicarboxylic acid component composed mainly of terephthalic acid with a glycol component composed mainly of ethylene glycol, or by the ester-exchange reaction of an ester-forming derivative of a dicarboxylic acid with a glycol. After the preparation of the monomer or oligomer, the reaction system is incorporated with an antimony compound (e.g. antimony trioxide) as a polycondensation catalyst, and iodine and/or an iodine compound preferably dissolved in ethylene glycol, and the objective polyester is prepared therefrom. The amount of the iodine is 0.01~3mol/1mol of the antimony in the antimony compound.

(54) BONDING AGENT FOR GLASS FIBER MAT

(11) 58-2324 (A) (43) 7.1.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-102962 (22) 30.6.1981
 (71) HITACHI KASEI KOGYO K.K. (72) SHIGEJI SATOU(1)
 (51) Int. Cl. C08G63/56,C03C25 02,C08K9/08,C08L67 06,C09J3 14,C08F299 04

PURPOSE: To prepare the titled bonding agent having extremely high rate of dissolution in a vinyl monomer, by mixing a thermal polymerization product of tricyclodecenyi malate having a specific melting point, a thermal polymerization product of tricyclodecenyi fumarate, etc.

CONSTITUTION: The objective bonding agent is prepared by mixing (A) a thermal polymerization product of tricyclodecenyi malate having a melting point of 80~160°C and/or a thermal polymerization product of tricyclodecenyi fumarate, and if necessary (B) a powdery unsaturated polyester having a melting point of 80~160°C with a V-blender, etc. As an alternative method, the bonding agent is prepared by adding the component (A) to the molten component (B) after the polycondensation reaction of the unsaturated polyester, and mixing the mixture under melting.

EFFECT: A glass fiber mat prepared by bonding glass fibers with the bonding agent has improved mat strength, and can be formed to an FRP molded article by hand lay-up molding in an extremely shortened working time.

(54) COLD CURING COMPOSITION

(11) 58-2326 (A) (43) 7.1.1983 (19) JP
 (21) Appl. No. 56-101755 (22) 29.6.1981
 (71) KANEKA FUCHI KAGAKU KOGYO K.K. (72) TOSHIBUMI HIROSE(3)
 (51) Int. Cl. C08G65/32,C09D3/49,C09J3/16,C09K3/10

PURPOSE: To provide the titled composition having excellent autohesive properties, by compounding a polymer having a main chain composed of a polyether and having hydrolyzable and crosslinkable silicon group, a silicone-modified epoxy resin, and a curing catalyst, at specific ratios.

CONSTITUTION: The objective composition is prepared by mixing and kneading (A) 100pts.wt. of a polymer having a main chain composed essentially of a polyether (such as polyoxypropylene having a molecular weight of preferably 300~20,000) and having hydrolyzable and crosslinkable silicon group (e.g. silyl group bonded with alkoxy group, etc.) at the chain terminals, (B) 0.01~20pts.wt. of a silicone-modified epoxy resin (a product obtained by the reaction of a compound having two or more epoxy functional groups in the molecule with a silicone compound having a functional group reactive with epoxy group), (C) 0~10pts.wt. of a curing catalyst (e.g. tin octylate), and if necessary (D) a filler, etc.

USE: The composition is useful as an elastic sealant, paint, adhesive, etc. for the bonding of glass, metal, stone, especially mortar, etc.

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 昭58—2326

⑯ Int. Cl. ³ C 08 G 65/32 // C 09 D 3/49 C 09 J 3/16 C 09 K 3/10	識別記号 厅内整理番号 6516-4J 6779-4J 7102-4J 6526-4H	⑮ 公開 昭和58年(1983)1月7日 発明の数 1 審査請求 未請求
---	--	--

(全 4 頁)

④ 室温硬化性組成物

① 特 願 昭56—101755
 ② 出 願 昭56(1981)6月29日
 ③ 発明者 広瀬俊文
 神戸市垂水区舞子台6丁目6番
 5-21
 ④ 発明者 高松修
 神戸市垂水区塩屋町字滝ヶ平96
 -1三青荘

⑤ 発明者 藤本和秀
 神戸市垂水区塩屋町字滝ヶ平96
 -1三青荘
 ⑥ 発明者 諫山克彦
 神戸市筑紫ヶ丘4-8-7
 ⑦ 出願人 鐘淵化学工業株式会社
 大阪市北区中之島3丁目2番4号
 ⑧ 代理人 弁理士 浅野真一

明細書

1. 発明の名称 室温硬化性組成物
2. 特許請求の範囲
 - (1) (a) 架橋可能な加水分解性硅素基を有し、主鎖が本質的にポリエーテルである組合
体 100重量部、
 (b) シリコーン変性エポキシ樹脂 0.01~20重量部、
 (c) 硬化触媒 0~10重量部
 を含有する室温硬化性組成物。
 - (2) (a) の加水分解性硅素基がアルコキシシリル基である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
 - (3) (a) の主鎖が本質的にポリオキシプロピレンである特許請求の範囲第1項記載の組成物。
 - (4) (b) がエポキシ樹脂と加水分解性官能基を硅素原子上に有するシリコーン化合物との反応物である特許請求の範囲第1項記載の組成物。
 - (5) (b) がエポキシ樹脂の部分シリコーン変性物であり、その変性率が0.1~1.0である特許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、室温硬化性組成物に係り、特にモルタル類に対し接着性が改善された室温硬化性ゴム組成物を提供するものである。

室温硬化性組成物とりわけシーラント分野において、被着体がモルタル、A L C、P Cである場合、シーリング材を強固に接着させることは難しく、多くの場合専用プライマーを塗布する方法がとられるが、被着体自身が多孔質である為、プライマーが被着体内部に浸透し塗膜が形成されにくく、塗膜性を向上させる為プライマー溶液の粘度を上げると逆に作業性、貯蔵安定性が悪化する、また被着体自身への水の浸入が容易である為プライマー自身が水に浸されやすい。被着体中に含まれる強アルカリ物質にプライマーが浸されるといった問題点があり必ずしも十分でない。一方、シーラント自身に接着性を賦与してプライマーなしで接着させる方法も検討されているが、まだ不十分であり特に耐水試験直後の引張試験では簡単に接着面からの剥離が生じる場合が多い。

本発明者らは、末端に加水分解性珪素基を有し、主鎖が本質的にポリエーテルである重合体をベースポリマーとする室温硬化性組成物において、有効成分としてエポキシ樹脂のシリコーン変性物を添加することにより、ガラス・金属・石材はもとより、特にモルタル類への自己接着性を強化し、モルタル耐水試験後における引張試験にも十分耐えることを見いだし、本発明にいたつた。

すなわち本発明は、(a)末端に架橋可能な加水分解性珪素基を有し、主鎖が本質的にポリエーテルである重合体 10.0重量部、(b)シリコーン変性エポキシ樹脂 0.01～2.0重量部、(c)硬化触媒 0～1.0重量部を含有する室温硬化性組成物に関する。

本発明に用いられるポリエーテルとしては、特公昭45-86319、特公昭46-12154、特開昭50-156599、特開昭53-136583及び特開昭54-6096などで開示してあるもの等が用いられるが、特に望ましくは分子量300～20000のものがよい。ポリエーテルの繰り

(3)

ポラツク型、脂環式エポキシ型、脂肪族エポキシ型等、多くの種類のものがあり、具体的にはエピコート828、834、1001、1004、1007、1050、152(以上、油化シエルエポキシ社製)、D.E.R.-732、736(以上、ダウ・ケミカル社製)、アラルダイト-6005、6010、6020、6030、6040、6050(以上、チバガイギー社製)等の商品名で市販されている。これらエポキシ樹脂は、基本的には如何なる種類のものも使用可能であるが、比較的エポキシ当量の小さいものが好ましい。

エポキシ官能基と反応し得る官能基を有するシリコーン化合物としては、アミノ基、メルカブト基、カルボン酸基等を有するシリコーン化合物が用いられる。とりわけメルカブト基を含有するシリコンが有効である。

該シリコーン化合物は、加水分解性の官能基を珪素原子上に有している事が望ましい。具体的には、 $\text{NH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、

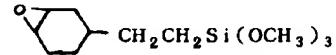
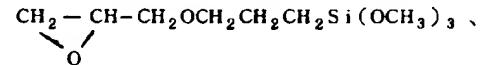
返し単位としては、例えば

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2\text{O}-, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-, -\text{CH}-\text{CH}_2\text{O}-, \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CHCH}_2\text{O}-, -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}- \end{array}$ などが例示される。これらは単独及び混合の形で用いられるが、特にポリオキシプロピレンがよい。末端の加水分解性基としてはアルコキシ基、アルケニルオキシ基、アシルオキシ基、ケトキシメート基、アミド基、酸アミド基、アミノオキシ基、アミノ基及びメルカブト基から選ばれる基が結合したシリル基又はシリルオキシシリル基等が例示できる。

本発明で用いられるシリコーン変性エポキシ樹脂は、平均して1分子中に2個以上のエポキシ官能基を有する化合物と、該エポキシ基と反応し得る官能基を有するシリコーン化合物との反応生成物と定義できる。平均して1分子中に2個以上のエポキシ官能基を有する化合物としては、いわゆるエポキシ樹脂が挙げられ、ビスフェノールA-エピクロルヒドリン型、同臭素化物、エポキシノ

(4)

$\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ 等のシリコーン化合物及び該化合物のシリコーン官能基による部分加水分解物が例示できる。この他にもアミノ基、メルカブト基、カルボン酸基と反応し得る官能基を有する他のシリコーン化合物、例えば



とアミノ基、メルカブト基、カルボキシル基とのシリコーン官能基による反応生成物のシリコーン官能基による部分加水分解化合物も使用できる。要するにエポキシ樹脂のエポキシ官能基と反応し得る官能基を失活させない範囲で変性を行なつたシリコーン化合物は本発明の目的に使用できる。

エポキシ樹脂のエポキシ官能基と反応し得る官能基を有するシリコーン化合物による変性は、エ

ポキシ官能基に対してエポキシ官能基と反応し得る官能基が当量比で0.1～3.0の任意の割合で行う事ができるが、0.1～1.0の範囲が性能及び経済性の観点から好ましい。

反応は無溶剤で行なつてもよいし、必要な場合は不活性有機溶媒中で行なつてもよい。反応条件については特に制限はないが、50～150°Cで30分～3時間の範囲で行なうのが好ましい。この際、必要に応じて2,4,6-トリス(ジアミノメチル)フェノール等のような触媒を使用してもよい。又、取扱う化合物の性質上、無水条件下で反応を行うことが好ましい。

本発明で使用される硬化触媒としては、オクチル酸錫、ステアリン酸錫、ナフテン酸鉄、オクチル酸鉛の金属有機カルボン酸塩；ジ-*n*-ブチル錫ジラウレート、ジ-*n*-ブチル錫ジフタレート、ジ-*n*-ブチル錫オキサイドとジオクチルフタレートとの反応物などの有機錫化合物；アルキルチタネート化合物、アミンなどが単独もしくは混合物で用いられる。

(7)

被着体がガラス・金属・石材はもとより、モルタル・コンクリート・ALC・PCの場合、及びこれらのとり合いの部所において有用性が大きい。

本発明組成物は弾性シーリング材として建物、土木工事等の分野に有用であり、塗料、接着剤としても使用できる。

以下実施例によつて本発明を更に詳しく述べる。

参考例1

エピコート828(油化シエルエポキシ社製)と、そのエポキシ基に対し各0.4, 0.7, 1.0当量の $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ を加え、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールを触媒量加え、N₂シール下、各110°Cで1時間攪拌して変性率の異なるシリコーン変性エポキシ樹脂を得た。

参考例2

エピコート834(油化シエルエポキシ社製)と、そのエポキシ基に対し0.8当量の $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ をトルエン50%溶液状態で2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール触媒存在下、110°Cで1時間反応し、

本発明の組成物は必要に応じて更に種々の充填剤、可塑剤、及び添加剤等を含むことができる。充填剤としては、炭酸カルシウム、シリカ粉末、カオリン、タルク、酸化チタン、珪酸アルミニウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、カーボンブラック等が使用される。可塑剤としては、ジオクチルフタレート、ブチルベンジルフタレート、エポキシ化大豆油、塩素化パラフィンその他が用いられる。添加剤としては、水添ヒマシ油、有機ペントナイト等のタレ防止剤、着色剤、老化防止剤等が用いられる。

本発明組成物は、2液型はもちろん1液型の室温硬化性組成物にも適用できる。後者の場合は、実質的に水分のない状態で本発明組成物を調製することによって得られ、密閉状態に保存すれば長期間の貯蔵に耐え、大気中に曝すれば表面より直ちに硬化を開始する。

本発明により、ガラス・金属・石材はもとより、特にモルタル類に対して優れた接着性を有する室温硬化性組成物が得られるので、本発明組成物は、

(8)

シリコーン変性エポキシ樹脂トルエン50%溶液を得た。

参考例3

エピコート1001(油化シエルエポキシ社製)と、そのエポキシ基に対して0.5当量の $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ をトルエン50%溶液状態で2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノール触媒存在下、90°Cで1時間反応させ、シリコーン変性エポキシ樹脂トルエン50%溶液を得た。

実施例1～5

末端の80%が $(\text{CH}_3\text{O})_2\overset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{Si}}}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 基である平均分子量8200のポリプロピレンオキシド重合体100重量部、炭酸カルシウム白鶴華CCR140重量部、ジオクチルフタレート30重量部、酸化チタン20重量部、デイスパロン4重量部、チヌビン8271重量部、ノクラックNS-61重量部、ジブチルスズジラウレート1重量部を実質的に水分のない状態で混練して得

られた配合物に参考例1～3で得られたシリコーン変性エポキシ樹脂を表-1に示した割合で添加し混合して組成物を得た。これをJIS5758に準じてH型試験片をプライマーなしで作成し、室温で14日、更に80°Cで14日養生後、及び更に20°C水浸漬7日直後に50mm/分の速度で引張試験を行なつた。結果を表-2に示す。又、比較例としてエポキシ樹脂そのものを添加した場合、及び全く添加しなかつた場合の結果も併せて示す。

表-1

	シリコーン変性エポキシ樹脂又はその溶液		
	エポキシ樹脂	変性率	添加部数
実施例 1	エピコート828	0.4	1.0
実施例 2	エピコート828	0.7	1.0
実施例 3	エピコート828	1.0	1.0
実施例 4	エピコート834	0.8	2.0
実施例 5	エピコート1001	0.5	2.0
比較例 1	エピコート828	0.0	1.0
比較例 2	無 添加		

00

01

なお、この室温硬化性組成物は密閉容器内で50°C、1ヶ月以上安定であり、大気中に曝すれば表面より直ちに硬化を開始した。

表-2

	標準養生後					耐水試験直後				
	M50	M150	TB	EB	接着	M50	M150	TB	EB	接着
実施例 1	1.4	3.2	7.0	540	CF	1.8	8.2	7.0	550	CF
実施例 2	1.6	8.6	6.5	510	CF	1.5	8.4	6.5	540	CF
実施例 3	1.7	8.7	6.6	500	CF	1.6	8.5	6.8	480	CF
実施例 4	1.6	8.5	7.0	580	CF	1.5	8.5	6.4	430	CF
実施例 5	1.4	8.1	6.8	610	CF	1.8	8.0	6.2	480	CF
比較例 1	1.0	2.5	6.5	640	AF	0.8	2.8	3.0	230	AF
比較例 2	1.0	2.6	7.2	720	AF	0.8	2.5	2.5	150	AF

又、実施例2の組成物を各種被着体用いて同様にしてH型試験を行なつた結果を表-3に示す。

表-3

\	標準養生後					耐水試験直後				
	M50	M150	TB	EB	接着	M50	M150	TB	EB	接着
ガラス	1.5	8.4	6.6	520	CF	1.4	8.8	6.8	560	CF
アルミ	1.7	8.7	7.0	510	CF	1.6	8.4	7.2	560	CF
アクリルクリア ー板	1.4	8.4	6.8	560	CF	1.9	8.8	6.8	550	CF
御影石	1.4	8.5	6.8	540	CF	1.8	8.4	6.4	530	CF

02

特許出願人 鮎瀬化学工業株式会社
代理 人 弁理士 浅野真一